

# APLIKASI CARA VOLTAMETRI PELEPASAN ANODIK UNTUK ANALISIS LOGAM BERAT DALAM PARTIKULAT DARI UDARA

Evita Boes

Puslitbang Kimia Terapan - LIPI, Bandung

## INTISARI

Telah dilakukan analisis logam-logam berat Cu, Pb, Cd dan Zn di dalam partikulat dari udara dengan metode voltametri pelarutan kembali (ASV). Metode ASV yang digunakan dilengkapi dengan flow injection dan detektor Wall-Jet sehingga bisa meningkatkan kepekaan dan keberulangan dari elektroda film raksa yang digunakan. Partikulat yang dianalisa diambil dari dalam udara dengan kecepatan penarikan udara  $1 \text{ m}^3/\text{min}$ . Dari 20 contoh udara yang dianalisis yang berasal dari 5 tempat didapat kandungan Cu, Pb, Cd dan Zn diantara 0,0486-16,66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dalam partikulatnya. Pengukuran batas deteksi metode ini memberikan hasil berturut-turut 0,015; 0,020; 0,016; 0,03 ppb masing-masing untuk Cu, Pb, Cd dan Zn. Kurva kalibrasi hingga 50-500 ppb dari masing-masing logam cukup linier dengan koefisien korelasi 0,98.

## ABSTRACT

Determination of heavy metals such as Cu, Pb, Cd and Zn in air particulate samples have been conducted by using Anodic Stripping Voltammetry method (ASV). Flow injection and wall-jet detector were supplemented to the ASV to improve the sensitivity and reproducibility of the mercury-film electrodes used. The air particulate samples analysed were taken with flow rate of  $1 \text{ m}^3/\text{minute}$ . From 5 different places, 20 air samples were analysed and concentration of Cu, Pb, Cd, Zn between 0.0486-16.660  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in air particulates were observed. Limit of detection of the method for Cu, Pb, Cd and Zn were 0.015; 0.020; 0.016; 0.03 ppb respectively. Calibration curves for each metal from 50-500 ppb were linear with correlation coefficient 0.98.

## PENDAHULUAN

Pencemaran udara yang terjadi dalam bentuk debu ataupun asap merupakan suatu yang perlu mendapat perhatian, karena walaupun jumlahnya tidak begitu besar, tapi ia dapat menimbulkan bahaya pada kehidupan manusia.

Pencemaran di udara umumnya berasal dari pembakaran bahan bakar seperti batubara dan minyak bumi. Proses pabrik seperti peleburan, penggilingan, dan pengeringan juga menyebabkan pencemaran di udara. Karena efek-efek toksikologi yang dapat ditimbulkan oleh cemaran logam-logam berat terhadap kesehatan manusia dan lingkungannya, maka perlu dilakukan pemantauan terhadap logam-logam berat didalam partikulat di udara. Biasanya kandungan logam-logam berat didalam partikulat cukup rendah, untuk itu perlu didapatkan suatu metode analisis kimia yang cukup sensitif untuk dapat mendeteksi pada konsentrasi yang rendah.

Beberapa metode analisis kimia yang sudah digunakan seperti Spektroskopi Serapan Atom (SSA), Neutron Activation

Analysis (NAA), Inductively Coupled Plasma (ICP), X-Ray Fluorescence (XRF), biasa digunakan untuk penentuan logam-logam renik di dalam partikulat<sup>(1-2)</sup>.

Metode Anodic Stripping Voltammetry (ASV) adalah salah satu metode voltametri yang dapat digunakan untuk mendeteksi logam-logam pada konsentrasi yang rendah, walaupun metode ini jarang digunakan di dalam analisis partikulat, tetapi misalnya telah digunakan di dalam analisis arsen dan Pb di dalam air<sup>(3)</sup>, kadmium di dalam tepung susu<sup>(4)</sup>, kromium dalam baja<sup>(5)</sup> nikel dan vanadium dalam minyak<sup>(6)</sup>. Metode ASV dapat mendeteksi logam pada konsentrasi yang rendah, karena pada metode ini pada tahap pengendapan ion-ion logam pada permukaan elektroda terjadi pemekatan 100 - 1000 kali dari konsentrasi ion-ion logam dalam larutan<sup>(7)</sup>. Berdasarkan pada hal ini, maka mungkin metode ASV dapat digunakan sebagai salah satu metode untuk analisis logam-logam berat di dalam partikulat dari udara.

Analisis logam dengan ASV terdiri dari dua tahap, yaitu tahap pengendapan (deposition step) dan tahap pelarutan kembali (stripping step). Pada tahap pengendapan, ion logam direduksi menjadi logam bebas pada potensial negatif. Apabila digunakan elektroda film raksa sebagai elektroda kerja, maka akan terbentuk amalgam logam dengan reaksi elektroda sbb :



Setelah tahap pengendapan dilanjutkan dengan tahap pelarutan kembali, dimana logam yang berada dalam amalgam tersebut dioksidasi dengan suatu potensial tertentu sambil menimbulkan arus. Hubungan antara arus dan potensial selama tahap ini dicatat dalam voltamogram. Analisis kuantitatif dilakukan dengan mengamati tinggi puncak arus ( $i_p$ ), sedangkan analisis kualitatif dapat dilakukan dengan mengukur harga potensial puncak ( $E_p$ )<sup>(7-8)</sup>.

Untuk mendapatkan pengendapan yang mempunyai keberulangan yang tinggi, maka perpindahan ion logam ke permukaan elektroda dilakukan dengan cara pengaliran. Hal ini dapat dilakukan dengan menggunakan Flow Injection yang berpasangan dengan detektor Wall-Jet, untuk meningkatkan kepekaan pada proses pelepasan kembali (stripping)<sup>(14,15)</sup>.

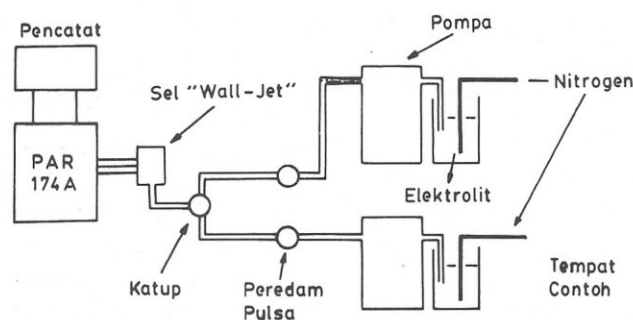
Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mencari suatu metode yang dapat mendeteksi logam-logam berat pada konsentrasi yang lebih rendah. Sebagai contoh analisis diambil partikulat di udara yang ditangkap dengan suatu peralatan High Volume Sampler.



## PERCOBAAN

### Peralatan:

1. Polarographic Analyzer model PAR 174 A yang dilengkapi dengan interface computer Apple IIe. 2 buah pompa (Eyela micro tube pump MP-3 Tokyo Rikokikai, Yapan), recorder model RE 0089 X-Y, dan recorder EG & G Princeton Applied Research model 1174 A. Detektor Wall-Jet yang digunakan dibuat dari Perspex dengan diameter 50 mm dan tinggi 80 mm. Sebagai elektroda kerja adalah film raksa yang dilapiskan pada karbon gelas yang mempunyai jari-jari 5 mm (Tokai, Japan) yang dipres ke dalam teflon. Sebagai elektroda pembanding adalah elektroda Ag/AgCl dan elektroda kalomel jenuh dan elektroda pembantu adalah batang grafit. Diagram susunan peralatan yang digunakan dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram susunan peralatan yang digunakan

2. High volume sampler yang digunakan adalah Sierra instruments Dichotomous Sampler yang prinsipnya adalah pengisapan udara dengan volume tertentu agar contoh partikulat dari udara yang diperiksa terkonsentrasi sehingga dapat diukur. Sebelum penarikan partikulat, skala kecepatan aliran udara telah ditera dengan flow meter.

### Bahan kimia:

1. Larutan standar Cu, Pb, Cd dan Zn 1000 ppm dibuat dengan menimbang masing-masing 1 gram logam murni 99,99%, dan dilarutkan dengan asam nitrat (1:1) sampai volume 1 liter
2. Elektrolit pendukung :  $\text{KNO}_3$  1 M dalam  $\text{HNO}_3$  0,005 M.
3. Larutan raksa 0,01M : dibuat dengan menimbang 4,01 gram merkuri nitrat dan dilarutkan dengan air bebas mineral sampai volume 1 liter.
4. Gas nitrogen.

### Percobaan :

1. Persiapan permukaan gelas karbon.  
Untuk mendapatkan hasil yang mempunyai tingkat keberulangan yang tinggi dan menghasilkan arus latar belakang yang rendah <sup>(9,15)</sup>, maka permukaan gelas karbon harus dibersihkan dengan pasta diamond (ukuran 4500) pada permukaan selebar kertas saring. Kemudian setelah permukaan gelas karbon mengkilat, dicelupkan dalam larutan asam kromat dan dibilas dengan air bebas mineral.

2. Pembentukan film raksa.

Pompa (Rheodyne, Model 50120) digunakan untuk mengalirkan larutan ke detektor Wall-Jet. Pembentukan lapisan elektroda film raksa diawali dengan mengalirkan larutan raksa  $2.10^{-4}$  M selama suatu periode waktu tertentu. Film raksa terbentuk pada permukaan gelas karbon dengan potensial -1,0V. Setelah film raksa terbentuk, dari pompa dialirkan larutan elektrolit untuk menjaga permukaan elektroda yang terbentuk. Dari larutan raksa, katup dari pompa dipindahkan ke larutan contoh dan ion-ion logam dalam larutan contoh akan mengendap pada elektroda film raksa pada potensial tertentu untuk suatu periode waktu tertentu. Tahap oksidasi dilakukan dengan menaikkan potensial mulai dari -0,9V sampai -0,2V. Arus yang timbul pada tiap-tiap potensial akan teramati pada recorder. Adanya oksigen yang terlarut dalam larutan contoh akan mengganggu pada pengukuran arus. Oleh karena itu oksigen yang ada didalam larutan harus dihilangkan dengan melewati gas nitrogen.

3. Teknik pengambilan contoh.

Pengambilan contoh dilakukan dengan sampler, dimana udara ditarik dan dilewatkan suatu filter dengan kecepatan  $1\text{m}^3/\text{mnt}$ . Sebelumnya filter yang digunakan ditimbang, dan dilakukan penarikan udara selama 24 jam dari beberapa tempat seperti : perkantoran, stasion, perumahan dan industri air. Setelah penarikan, filter ditimbang dan disimpan dalam desikator.

4. Teknik pelarutan contoh.

- a. Filter membran yang disimpan dalam desikator dipotong kecil, dan dimasukkan dalam bejana teflon.
- b. Ditambahkan 50 ml  $\text{HNO}_3$  10% kedalam contoh,
- c. Dipanaskan pada temperatur  $100^\circ\text{C}$  dengan pemanas listrik selama 1 jam,
- d. Ditambahkan  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% perlahan-lahan dalam contoh sampai volume 10 ml,
- e. Dipanaskan terus sampai kiat,
- f. Diabukan dalam tungku pemanas selama 2 jam pada temperatur  $500-550^\circ\text{C}$ ,
- g. Dibiarkan dingin dan dilarutkan residu dengan 10 ml  $\text{HNO}_3$  1:1 dan diencerkan dalam labu ukur 100 ml sampai tanda batas dengan air bebas mineral,
- h. Disimpan larutan contoh dalam botol plastik polipropilen pada suhu kamar.

5. Batas deteksi dan kecermatan metode.

Masing-masing larutan ion logam 50 ppb di ukur puncak arusnya berulang-ulang, sehingga akan didapatkan hasil pengukuran rata-rata dan dan deviasi standar relatif. Data yang diperoleh kemudian dihitung untuk menentukan batas deteksi menggunakan formula  $2sd/m$ , dimana  $sd$  = deviasi standar pengukuran masing-masing logam dan  $m$  = kemiringan (slope) dari kurva kalibrasi

6. Analisis larutan contoh dengan metode penambahan standar.

- a. Persiapan larutan contoh.  
5 ml larutan contoh dipipet masukkan dalam labu takar 50 ml. Tambahkan 5 ml  $\text{KNO}_3$  1M/ $\text{HNO}_3$  0,05M, dan 5  $\mu\text{l}$  larutan merkuri nitrat 0,01M dan encerkan sampai tanda batas dengan air bebas mineral
- b. Penambahan standar.  
Kedalam 2 buah labu takar 50 ml masing-masing dipipet



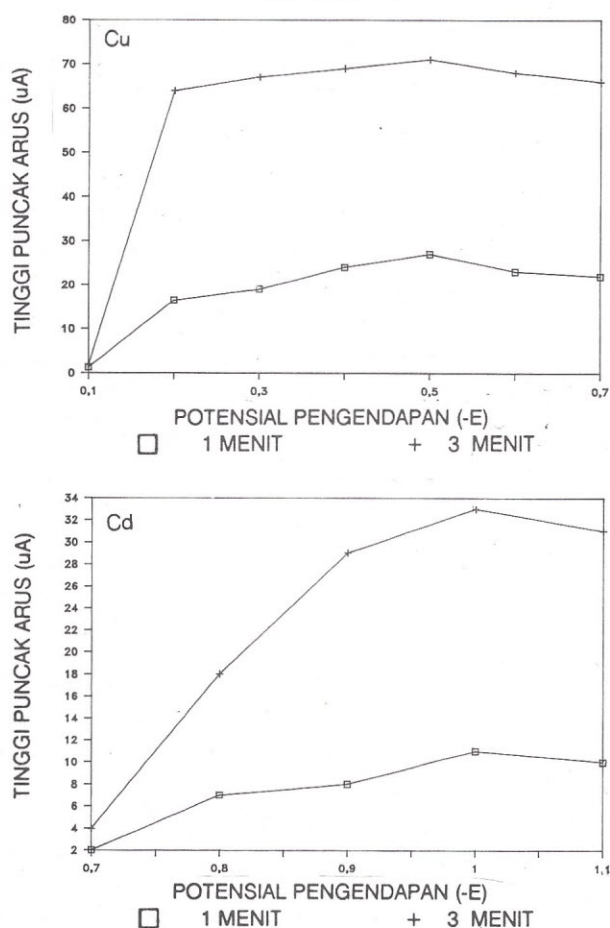
5 ml larutan contoh, dan ditambahkan masing-masing 5 ml  $\text{KNO}_3$  1M/ $\text{HNO}_3$  0,05M, 5 l larutan merkuri nitrat 0,01M. Ke dalam labu takar yang satu dimasukkan 10 l dan kedalam labu takar yang kedua 20 l larutan standar Pb, Cd, Zn dan Cu 1000 ppm diencerkan. Masing-masing sampai batas dengan air bebas mineral.

- c. Pengukuran potensial pengendapan untuk Pb, Cd dan Cu adalah -1,0V, dengan waktu pengendapan 10 dan 20 menit dan untuk Zn, potensil pengendapan -1,2V dengan waktu pengendapan 1 dan 2 menit.

## HASIL DAN DISKUSI

### 1. Tingkat keberulangan dari elektroda film raksa

Pada percobaan ini elektroda kerja yang digunakan adalah elektroda film raksa. Karena ion-ion logam yang akan ditentukan mengendap pada permukaan elektroda, maka elektroda film raksa yang terbentuk pada permukaan gelas karbon harus mempunyai tingkat keberulangan yang tinggi. Dengan cara scanning pembuatan film raksa pada gelas karbon dengan 6 seri pengendapan (Tabel 1) didapat deviasi standar relatif  $\pm 2,66\%$ .



Gambar 2. Hubungan potensial pengendapan dengan tinggi puncak arus. Konsentrasi raksa untuk plating =  $2,10^{-4}$  M, Kecepatan alir untuk plating = 2,495 ml/min, waktu pengendapan = 1 min; Konsentrasi larutan contoh  $1,10^{-5}$  M, waktu pengendapan 1 dan 3 min, Kecepatan alir untuk plating = 1,27 ml/min, kecepatan alir stripping = 1,434 ml/min, scan rate = 20 mv/detik.

Dari gambar 2 didapatkan potensial pengendapan untuk masing-masing ion logam Cu, Pb, Cd dan Zn berturut-turut adalah -0,5; -0,9; -1,0; -1,2V.

Tabel 1. Tinggi arus puncak ( $i_p$ ) yang dihasilkan oleh elektroda film raksa.

Bilangan Scanning	Tinggi arus puncak (A)
1	0,0252
2	0,0251
3	0,0254
4	0,0255
5	0,0248
6	0,0240

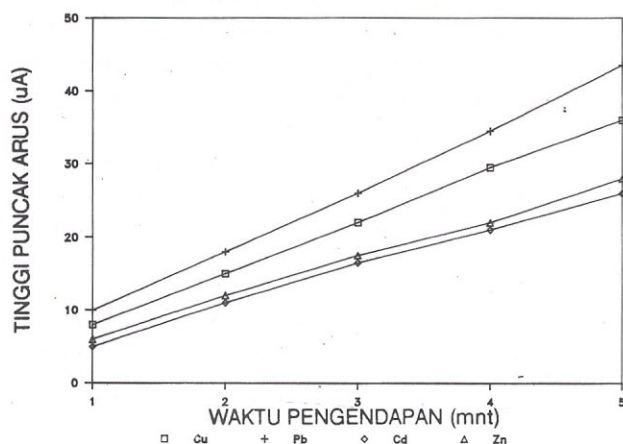
### 2. Pemilihan potensial dan waktu pengendapan.

Untuk analisis selanjutnya perlu dilakukan pemilihan potensial dan waktu pengendapan. Potensial pengendapan ( $E_d$ ) yang diberikan pada elektroda kerja akan menyebabkan logam-logam yang dianalisa mengendap pada permukaan elektroda. Potensial pengendapan masing-masing logam adalah puncak arus yang paling tinggi dari masing-masing ion logam. Dari percobaan (Gambar 2) dapat dilihat saat dicapai potensial pengendapan negatif yang optimum, akan dihasilkan tinggi puncak arus yang maksimum.

Pada percobaan selanjutnya perlu dilakukan pemilihan waktu pengendapan ( $t_d$ ), karena apabila tahap pengendapan diperpanjang maka jumlah ion-ion logam yang mengendap pada

elektroda kerja akan lebih banyak. Banyaknya ion logam yang mengendap pada elektroda kerja akan berbanding lurus dengan waktu pengendapan <sup>(7)</sup>, maka tinggi puncak arus yang dihasilkan ( $i_p$ ) akan memberikan garis yang linier jika dialurkan terhadap waktu pengendapan. Dalam beberapa hal pengendapan dengan periode waktu yang panjang tidak diinginkan karena dapat membentuk senyawa intermetalik atau reaksi sesama logam <sup>(10-11)</sup>, atau kejenuhan dari raksa.

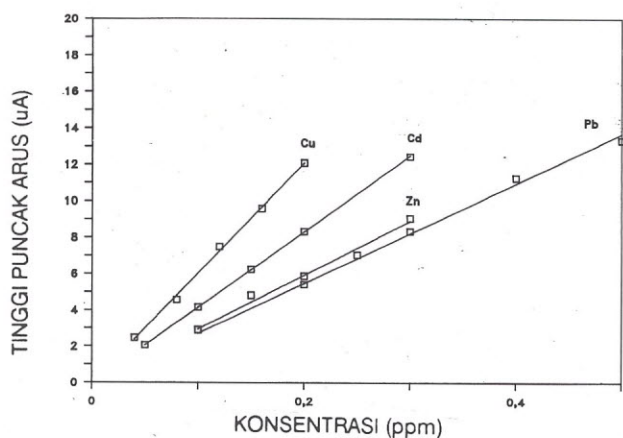
Pada gambar 3, dapat dilihat waktu pengendapan yang digunakan vs tinggi puncak arus yang dihasilkan memberikan garis linier untuk seluruh logam yang dianalisa.



Gambar 3. Hubungan antara waktu pengendapan terhadap tinggi puncak arus. Konsentrasi raksa untuk plating =  $2.10^{-4}$  M, kecepatan alir untuk plating = 2.083 ml/min, waktu pengendapan = 1 min. Konsentrasi larutan contoh =  $2.10^{-6}$  M, potensial pengendapan = -1,0 V untuk Cu, Pb dan Cd dan -1,2 V untuk Zn, kecepatan alir plating = 2,083 ml/min, kecepatan alir stripping = 1,434 ml/min, scan rate = 20 mv/detik.

### 3. Kurva kalibrasi.

Kurva kalibrasi untuk masing-masing logam (Cu, Pb, Cd dan Zn) linier pada daerah konsentrasi yang berbeda-beda (Gambar 4), dengan koefisien korelasi mendekati 1.



Gambar 4. Kurva kalibrasi untuk logam-logam Pb, Cd, Cu dan Zn. Konsentrasi raksa untuk plating =  $2.10^{-4}$  M, waktu pengendapan = 1 min, kecepatan alir = 2,495 ml/min. Potensial pengendapan Pb = -0,9V; Cd = -1,0V; Cu = -0,5V; Zn = -1,2V, waktu pengendapan = 2 min, kecepatan alir plating = 1,662 ml/mnt, kecepatan alir stripping = 1,434 ml/min, scan rate = 20 mv/detik.

Parameter regresi dari kurva kalibrasi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Parameter regresi kurva kalibrasi larutan standar

Logam	Konsentrasi (ppb)	Kemiringan ( $\mu A/ppb$ )	Koefisien korelasi
Cu	40 - 200	60,4	0,997588
Pb	100 - 500	27,35	0,996245
Cd	50 - 300	41,52	0,999955
Zn	100 - 300	29,63	0,985263

Apabila sejumlah kecil larutan raksa ditambahkan ke dalam larutan standar, maka akan memberikan tinggi puncak arus yang lebih besar dari pada tanpa penambahan raksa nitrat. Penambahan raksa berfungsi sebagai elemen ketiga untuk mengurangi pembentukan senyawa intermetalik antara Zn dan Pb, Cd dan Cu dan Cu dan Zn <sup>(10-11)</sup>, dan sebagai suatu perantara untuk mengurangi gangguan dari matrik organik. Untuk analisis masing-masing contoh selalu ditambahkan sejumlah kecil larutan raksa.

### 4. Kecermatan dan batas deteksi

Standar deviasi relatif untuk pengukuran puncak arus yang mengandung ion logam masing-masing 50 ppb dengan 6 kali pengukuran dapat dilihat pada Tabel 3.

Batas deteksi yang dapat dicapai, dihitung menggunakan persamaan  $2sd/m$  <sup>(12,16)</sup>, maka batas deteksi dapat dihitung (lihat Tabel 2 dan 3).

Tabel 3. Deviasi standar relatif dan batas deteksi dari masing-masing logam diukur dengan larutan 50 ppb

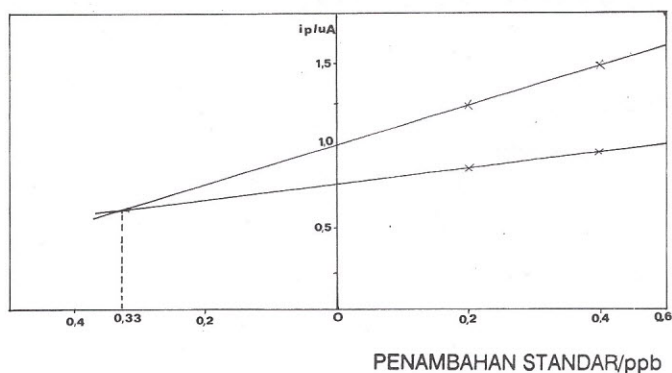
Logam	Tinggi puncak arus rata-rata ( $\mu A$ )	Deviasi standar relatif (%)	Batas deteksi (ppb)
Cu	10,5	4,4	0,015
Pb	11,2	2,5	0,020
Cd	8,5	4,0	0,016
Zn	10,2	4,3	0,030

### 5. Analisis partikulat.

Analisa pendahuluan dari contoh partikulat adalah menentukan secara serentak logam-logam Cu, Pb, Cd dan Zn. Akan tetapi cara ini tidak dapat dilaksanakan karena tingginya konsentrasi Zn dibandingkan dengan 3 logam yang lain. Akibatnya 3 logam tsb memerlukan waktu pengendapan yang lebih lama dari pada Zn. Dari itu yang dapat dilakukan secara serentak adalah analisis logam Cu, Pb dan Cd. Di dalam analisis larutan contoh dilakukan dengan metode penambahan standar (method of standard addition). Metode penambahan standar dapat digunakan apabila konsentrasi suatu unsur yang akan ditentukan sangat kecil dan untuk mengurangi gangguan matrik <sup>(13)</sup>. Di dalam menganalisa kandungan logam-logam diatas, maka untuk logam-logam Cu, Pb dan Cd dapat ditentukan secara serentak pada potensial pengendapan -1,0V dengan waktu pengendapan antara 20-30 menit, sedangkan logam Zn



dapat ditentukan dengan potensial pengendapan -1,2V, waktu pengendapan 1-2 menit. Salah satu bentuk kurva penambahan standar yaitu penentuan Pb, dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Kurva penambahan standar (cara ekstrapolasi)  
Konsentrasi raksa untuk plating =  $2.10^{-4}$  M, kecepatan alir = 2,083 ml/min, waktu pengendapan = 5 min, potensial pengendapan Pb = -1,0 V, waktu pengendapan 20 dan 30 min, scan rate = 20 mv/sec, konsentrasi akhir merkuri yang ditambahkan =  $4.10^{-5}$  M

Dari 5 lokasi yang ditentukan, hasil analisis partikulat yang ditangkap dengan Sierra Dichotomous Sampler dapat dilihat pada tabel 4.

Tabel 4. Hasil analisa logam-logam berat Pb, Cd, Zn, dan Cu di dalam contoh partikulat.

Contoh	Konsentrasi $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	Pb	Cd	Zn	Cu
U17	0,160	2,646	3,264	0,22
T35	0,955	1,111	16,66	0,576
T50	0,094	0,694	14,583	0,306
T51	0,049	0,972	11,85	0,233
T62	0,072	1,424	8,472	0,063
T71	0,764	1,194	6,111	0,125
Q62	0,089	0,660	2,77	0,469
Q76	0,243	1,25	2,188	0,309
Q74	0,153	1,041	5,958	0,194
Q75	0,129	0,868	3,888	0,171
Q73	0,139	1,111	5,903	0,25
R62	0,167	2,50	2,681	0,194
R42	0,201	0,972	3,889	0,388
R64	0,069	0,250	4,583	0,215
R43	0,156	1,701	3,375	0,281
R59	0,920	3,681	16,66	0,576
S18	0,122	1,736	12,570	0,507
S85	0,15	2,014	11,11	0,163
S17	0,070	0,938	7,292	0,274
S93	1,250	2,917	12,152	0,167

## KESIMPULAN

Dari hasil percobaan dapat disimpulkan bahwa metode voltametri pelarutan kembali (ASV) dapat digunakan untuk penentuan logam-logam berat pada partikulat udara pada konsentrasi yang rendah. Pada percobaan ini ASV yang digunakan digabung dengan flow injection dan detektor Wall-Jet untuk

meningkatkan kepekaan dan sistim yang otomatis. Sebagai elektroda kerja adalah elektroda filem raksa dengan elektroda pembanding Ag/AgCl.

Metode ini cukup cermat dan sensitif dengan batas deteksi berturut-turut : 0,015 ppb; 0,020 ppb; 0,016 ppb; 0,03ppb untuk Cu, Pb, Cd dan Zn. Angka ini memperlihatkan bahwa metode ini jauh lebih peka dari pada metode spektrofotometri serapan atom sistem nyala dengan batas deteksi mendekati 1 ppb (Zn, Cd, Cu) dan 10 ppb (untuk Pb) <sup>(18)</sup>.

Dari 20 contoh yang dianalisa yaitu dari udara suatu kota besar (Singapore) ternyata partikulat yang didapat mengandung logam-logam berat Pb, Cd, Cu dan Zn. Dari keempat analisa logam berat diatas, Zn mempunyai kandungan yang paling tinggi, diikuti oleh Cd, Pb dan Cu.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Percobaan ini dilakukan di National University of Singapore, Laboratorium Elektrokimia. Ucapan terima kasih pada saudara Wati Sekarwati, Laila Fitriani dan Irene, yang telah membantu sampai selesainya percobaan ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. G.Somer. and G. Oxyoruk. Determination of Trace Heavy Elements in Air Particulates by Differential Pulse Polarography. *Analyst*. **110**: 151-153 (1985).
2. S.B.Adeloju and A.M.Bond. Multielement Determination in Biological Materials by Differential Pulse Voltammetry. *Anal. Chem.* **57**: 1386-1390 (1985).
3. H.N.Necker, Fresenius Z. Analysis of Arsenic and Lead in Water. *Anal. Chem.* **29**: 261-265 (1972).
4. D.G.Cornell, and M.J.Pallansch. *J.Dairy Sci.* **56**: 1479 (1973).
5. R.M.Bhatnagar, B.N.Singh, and A.K.Roy, *Technology*. **8**: 29 (1971)
6. D.D.Gilbert. Pulse Polarographic Determination of Nickel and Vanadium. *Anal.Chem.* **37**: 1102-1106 (1965).
7. J. Wang, *Stripping Analysis Principles, Instrumentation and Application*. (1985), VCH Publisher, Inc. Deerfield beach, Florida.
8. T.R.Compeland and R.K.Skogerboe. Anodic Stripping Voltammetry. *Anal.Chem.* **46**: 1257A-1268A (1976).
9. H.Gunasingham, K.P.Ang and C.C.Ngo. Stripping Voltammetry of Thin Mercury Films at the Wall-Jet Electrode. *Anal.Chem.* **57**: 505-508 (1985).
10. G. Piccardi and R. Udisti. Intermetallic Compounds and The Determination of Copper and Zinc by Anodic Stripping Voltammetry. *Anal.Chim. Acta.* **202**: 151-157 (1987).
11. J.Wang and H.D.Dewald. Subtractive Anodic Stripping Voltammetry with Flow Injection Analysis. *Anal.Chem.* **56**: 156-159 (1984).
12. C.J. Flora and E. Nieboer. Determination of Nickel by Differential Pulse Polarography at a Dropping Mercury Electrode. *Anal.Chem.* **52**: 1013-1021 (1980).
13. S.B.Adeloju and A.M.Bond. Determination of Selenium, Copper, Lead and Cadmium in Biological Materials by Differential Pulse Stripping Voltammetry. *Anal.Chim. Acta.* **148**: 59-69 (1983).
14. H.Gunasingham, K.P.Ang and C.C.Ngo. Medium Effects in the Stripping Voltammetry of Mercury. *Analyst*. **113**: 1533-1536 (1988).
15. J.Wang. H.D.Dewald and B.Greene. Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals with a Flow Injection System. *Anal.Chim. Acta.* **146**: 45-50 (1983).
16. Analytical Methods Committee. Recommendations for the definition, Estimation and Use of the Detection Limit. *Analyst*. **112**: 199-204 (1987).
17. H.W. Nurnberg. *Pure & Appl. Chem.* **54**: 853-878 (1982).
18. The guide to techniques and applications of atomic spectroscopy, Perkin Elmer Corp, Norwalk, (1983).